

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月1日

C 04 B 35/52

E-7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 炭素繊維強化炭素材料の製造方法

⑰ 特 願 昭62-129735

⑱ 出 願 昭62(1987)5月28日

⑲ 発 明 者 河 野 太 郎 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内⑳ 発 明 者 田 所 正 昭 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

㉑ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉒ 出 願 人 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号

㉓ 代 理 人 弁理士 井上 雅生

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭素繊維強化炭素材料の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

炭素繊維強化炭素材料の細孔内へ炭化水素ガスの熱分解によって炭素を充填する化学気相析出法において、400torr以下の減圧下に炭素繊維強化炭素材料を設置し、さらに炭化水素ガスの供給側と排気側との間に圧力差を設け、排気側圧力を供給側圧力より負圧とすることにより、炭素繊維強化炭素材料の細孔内へ炭化水素ガスを導入し、1100℃～1500℃で炭化水素ガスを熱分解させることを特徴とする炭素繊維強化炭素材料の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、化学気相析出法を利用した炭素繊維強化炭素材料の製造方法に関するものである。

## 従来の技術

従来、加熱された炭素繊維強化炭素材料(以下

C/C コンポジットと称する)の多孔質体にメタン、プロパン、ベンゼン等の炭化水素を含むガスを接触させて、熱分解炭素を析出させる技術(いわゆる化学気相析出法、以下CVDと称する)は特開昭61-31310号公報などによって広く知られている。

CVDの方法の一つに等温法がある。この等温法は高温反応炉の内部にC/C コンポジットを配し、C/C コンポジットの周囲に炭化水素ガス或いは炭化水素ガス及びキャリアーガスの混合ガスを流す方法である。ところが炭化水素ガス或いは混合ガスは拡散によってのみC/C コンポジット内に侵入するため、C/C コンポジット内部に行くほど原料ガスは侵入しにくい。さらに熱分解炭素は、C/C コンポジットの表面近傍に多く析出し、そのため細孔を閉気孔とする。このため等温法によりC/C コンポジットの細孔内に炭素を十分に充填するには、CVDの運転を一旦停止して表面を研削して閉気孔とし、さらにCVDを継続しなければならない等の欠点がある。

## 発明が解決しようとする問題点

本発明はかかる等温法の欠点を解決し、原料ガスを効率的にC/Cコンポジット内部に浸透させ、短時間に熱分解炭素をC/Cコンポジット内に充填することを目的としている。

## 問題点を解決するための手段

本発明は、化学気相析出法によって炭素繊維強化炭素材料の細孔内へ炭素を充填する方法において、400torr以下の減圧下に炭素繊維強化炭素材料を設置し、さらに、炭化水素ガスの供給側と排気側との間に圧力差を設け、排気側圧力を供給側圧力より負圧とすることにより、炭素繊維強化炭素材料の細孔内へ炭化水素ガスを導入し、1100℃～1500℃で炭化水素ガスを熱分解させることを特徴とする炭素繊維強化炭素材料の製造方法（以下この方法を差圧CVD法と称する）である。

以下本発明の内容をさらに詳細に説明する。

本発明で用いる原料ガスは熱分解炭素を形成する炭化水素を含むガスであり、好ましくは、メタン、プロパン、ベンゼンなどを用いる。また、窒

素、水素、アルゴン等のキャリアガスによって希釈し、反応系内に供給する場合もある。

本発明に用いられるC/Cコンポジットについては、その補強材である炭素繊維はポリアクリロニトリル(PAN)系、レーヨン系、フェノール系、ピッチ系のいずれであってもよく、又炭素質、黒鉛質のいずれであってもよい。炭素繊維の形態は長さ0.05～50mm程度の短繊維であっても、連続繊維であっても使用出来る。又クロスやフェルト、マットなどシート状の形態であってもよい。上記炭素繊維は、マトリックス中にそのままの形態で、または開繊された状態、またはまったくランダムな方向を向いていてもよいし、任意の特定の方向に向けて配列せしめられていてもよい。

又、マトリックスとなる炭素材料原料はフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂や、塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂や、含浸ピッチ、バインダーピッチなどいずれであってもよい。

かかる炭素繊維または炭素繊維の構造物と、炭素材料原料とを組合せて成形材料とした後、プレス成形等を行い成形体と成し、さらにこれを窒素、アルゴンなどの不活性ガスを用いた非酸化雰囲気中で炭化焼成してC/Cコンポジットを得る。

本発明の差圧CVD法によりC/Cコンポジットに熱分解炭素を充填する場合、C/Cコンポジットの温度を1100℃～1500℃、好ましくは1200℃～1400℃に保持することが必要である。この理由は1100℃未満では熱分解炭素の生成速度が著しく遅く効率が悪いからであり、1500℃を越えると、C/Cコンポジットの表面での熱分解炭素の生成が早く細孔が表面近傍で閉気孔となり、C/Cコンポジットへの炭素の充填が望めないためである。

又、圧力は400torr以下とする。この理由は、400torr超では原料ガスの拡散係数が小さくなり、C/Cコンポジット内部への原料ガスの十分な充填が望めないためである。

本発明の方法を実施するための手順例を第1図をもとに説明する。

第1図に示すように、高温反応炉1内でC/Cコンポジット3を黒鉛、炭素繊維、炭素繊維クロス、炭素繊維フェルト、炭素繊維マット等からなる保持具2により保持する。この際、保持具2およびC/Cコンポジット3は気密性を保つことが望ましい。高温反応炉1を1100℃～1500℃に加熱し、ガス供給口5から原料ガス4を導入して保持具2及びC/Cコンポジット3にガスを充填する。原料ガスは保持具、C/Cコンポジット及びその両者の間に生じた間隙を通過する際に圧力損失（以下差圧と称する）を生ずる。この差圧は供給側圧力計6及び排気側圧力計7の差として検出される。この差圧により原料ガスはC/Cコンポジットの細孔内に充填されるのであるから、差圧は大きいほど望ましいが、10torr程度でも効果があり、好ましくは20torr以上とするといよい。

一般にCVDの速度は非常に遅いため、CVD速度が慢かでも上昇することによりCVD処理に要する時間を大きく節約することが可能となる。

実施例

## 実施例 1

ポリアクリロニトリル系炭素繊維を補強材とし、フェノール樹脂をマトリックスとした成形体を1100℃にて炭化後1500℃で熱処理し、嵩密度1.31、炭素繊維53体積部のC/Cコンポジットを得た。

このC/Cコンポジット3を第1図に示したごとく配置し、メタンガス30体積部+キャリアーガスとして水系を炉に導入し、1300℃の温度で熱分解した。その際、ガス導入側圧力を380torrとした。保持具及びC/Cコンポジットにより生ずる差圧は10torr程度であった。10時間のCVD後、嵩密度は1.43となった。

## 比較例 1

ガス導入側圧力を780torrとして嵩密度1.33のC/CコンポジットにCVDを行なった。保持具及びC/Cコンポジットにより生ずる差圧は10torr程度であった。10時間後の嵩密度は1.41となった。

以上、実施例1、比較例1で得た結果を第1表に示す。

第1表

	CVD 前の嵩密度	CVD 後の嵩密度
実施例 1	1.31	1.43
比較例 1	1.33	1.41

## 発明の効果

以上のように、本発明の方法によると、C/Cコンポジットの製造法において、従来の技術にくらべて、CVDによる嵩密度の上昇速度が著しく向上する。そのため短時間で高密度なC/Cコンポジットを製造することが出来る。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は差圧CVD法によりC/Cコンポジットに炭素を充満するのに用いる高温反応炉およびガス系を示す縦断面図である。

- 1・・・高温反応炉、2・・・保持具、  
3・・・C/Cコンポジット、4・・・原料ガス、  
5・・・ガス供給口、6・・・供給側圧力計、  
7・・・排気側圧力計、8・・・排気ポンプ、  
9・・・排気ガス。

代理人弁理士 井上 雅 生

第1図

